

Agent for coating metal surfaces comprises an organic binder, an electrically conducting powder, water and active ingredients and/or auxiliary aids

Publication number: DE19951133

Publication date: 2001-04-26

Inventor: LORENZ WOLFGANG (DE); KUNZ ANDREAS (DE);
WILKE EVA (DE)

Applicant: HENKEL KGAA (DE)

Classification:

- international: *B05D5/12; B05D7/14; C09D5/00; C09D5/08; C09D5/10;
C09D5/24; C09D175/04; C09D201/00; H01B1/20;
H01B1/22; H01B1/24; B05D5/12; B05D7/14; C09D5/00;
C09D5/08; C09D5/10; C09D5/24; C09D175/04;
C09D201/00; H01B1/20; H01B1/22; H01B1/24; (IPC1-
7): C09D5/24; C09D5/08; C09D175/04; C23F15/00*

- European: C09D5/08; C09D5/10; C09D5/24

Application number: DE19991051133 19991023

Priority number(s): DE19991051133 19991023

Also published as:



WO0130923 (A3)

WO0130923 (A2)

EP1246873 (A0)

EP1246873 (B1)

TR200200906T (T2)

Report a data error here

Abstract of DE19951133

Agent for coating metal surfaces comprises 10-30 weight % of an organic binder which hardens at a peak metal temperature of 130-159, preferably 135-150 deg C; 30-60 weight % of an electrically conducting powder; 10-40 weight % water and optionally up to 50 weight % further active ingredients and/or auxiliary aids. An independent claim is also included for a process for coating metal surfaces with an electrically conducting corrosion protection layer comprising coating the metal surfaces with the agent to a thickness of 1-10 microns m and heated the coated metal surface to 130-159 deg C.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The instant invention concerns conductive and weldable corrosion protection compositions for the coating of metal surfaces as well as a method to coating of metal surfaces with electrical conductive organic coatings.

In the metalworking industry, in particular with the construction of automobiles the metallic constituents of the products before corrosion must become protected. To conventional state of the art thereby the sheets in the rolling mill become first with corrosion protection oils coated and before the deformation and that punches if necessary. with Ziehketten coated. In the automobile engineering become thereby for the body and/or. Body parts of corresponding molded sheet metal parts punched and using mentioned Ziehketten or - deformed oil, then generally by welding and/or flanges and/or sticking mated and subsequent expensive cleaned in the deep-drawing procedure. The anticorrosion surface pretreatments follow such as phosphatization and/or chromate finishing, on which a first paint layer becomes applied by means of electrical dipping lacquer finish on the components. Usually the application several other paint layers follows this first electrical dipping lacquer finish, in particular in case of of automobile bodies.

In the metalworking industry as for example in the vehicle and building of household appliances the desire consists to reduce the effort for the chemical corrosion protection treatment of reasons of the process simplification. This can take place by means of the fact that raw material becomes used in the form of metal sheets or metal strips, which already carries a corrosion protection layer.

It exists therefore need finding simpler manufacturing processes with which sheets welded and in preserved manner electrical-dip-painted already pre-coated to become to be able. Thus there is a number of methods, becomes applied with which following a phosphatization and/or chromate finishing in the so called Coil coatingmethod a more or less conductive organic coating. These organic coatings should be usually so constituted that they possess sufficient electrical conductivity, in order automobile-typical welding methods, for example electrical spot welding procedures not to impair. In addition these coatings with conventional electrical dipping varnishes are to be beschichtbar.

In particular in the automotive industry thereby increased become also the steel plates, as well as sheets alloy-galvanized galvanized after the most diverse methods and/or from aluminium and magnesium used in newer time beside normal steel plates.

The coating of steel plates with organic coatings, which are weldable and which become direct in the rolling mill after the so called Coil coating method applied, is in principle known.

Thus the DE-C-34 describes 12,234 a conductive and weldable corrosion protection primer for electrolytic thin-galvanized, phosphatized or chromated and deformable steel plate. This corrosion protection primer consists of a mixture from over 60% zinc, aluminium, graphite and/or molybdenum disulfide as well as an other corrosion protection pigment and 33 to 35% of an organic binder as well as about 2% of a dispersion aid or a catalyst. As organic binder become polyester resins and/or epoxy resins as well as their derivatives proposed. It becomes believed that this technology represents the basis of the coating agent known in the industry the bottom name "Bonazinc 2000". Although this method offers already some advantages in relation to the initially described proceeding - temporary Korrosionsschutz with corrosion protection oils, followed of additional defatting after the assembly of the metallic components -, in the DE-C-34 12,234 described methods still strong is in need of improvement:

Still - the burning temperature for such coatings lies with 250 to 260 DEG C peak Metal Temperature (PMT) to high. Many novel steels with "beacon Hardening" - effect used cannot become for so high burning temperatures.

- The coating is not sufficient spot weldable.
- The coating agent contains large amounts of organic solvents.
- The lacquer adhesion on the pre treated substrates, preferably galvanized steels, is not always sufficient, in particular if stronger transformations of the sheets in the automobile press work become made.

In accordance with the teaching of the DE-C-34 the organic binder can consist 12,234 of polyester resins and/or epoxy resins as well as their derivatives. Concrete mentioned becomes an epoxy/a Phenyl Prekondensat, a Epoxyester as well as linear oil-free mixing polyesters on basis terephthalic acid.

The EP-A-573015 describes an organic coated steel composite sheet metal existing from or is bilaterally with zinc or zinc alloy a coated surface, those with a chromate film provided and on it located an organic coating with a layer-strong from 0,1 to 5 μ m. The organic coating is formed, which consists of an organic solvent, from a primer composition, an epoxy resin with a molecular weight between 500 and 10.000, an aromatic polyamine and a phenol or a Cresolverbindung as accelerator. Further the primer composition contains a polyisocyanate as well as colloidal silica. To be caused in accordance with the teaching of this writing will the organic coating preferably in a drying-

film-layer-strong of 0,6 to 1.6 μm applied, there thinner layers than 0.1 μm to thin are around corrosion protection.

Layer-strong over 5 μm impair however the weldability. In analogous manner the DE-A-36 describes 40,662 a surface treated steel plate, a comprising zinc-coated or steel plate coated with a zinc alloy, a chromate film formed on the surface of the steel sheet and a layer of a resin composition formed on the chromate film. As well as this resin composition consists that of a basic resin, by conversion of an epoxy resin with amines prepared becomes a polyisocyanate compound. Also this film may become only in drying-film-strong from small as approximately 3.5 μm applied, because is strong reduced with higher layer-strong the Schweissfähigkeit.

The EP-A-380 024 describes organic coating materials on the basis of an bisphenol A TYPE epoxy resin with a molecular weight between 300 and 100.000 as well as a polyisocyanate and/or. blocked polyisocyanate, fumed silica as well as at least an organic coloring pigment. Also with this method a chromathaltige pretreatment with high CR edition is required. The organic layer may not be thicker as 2 μm , since the sheets with thicker organic layers do not leave themselves to satisfactory stop welding and the properties of the electrical dipping varnish negative affected applied on the organic coating become.

The WHERE 99/24515 a disclosed conductive and weldable corrosion protection composition for the coating of metal surfaces, characterised in that it

a) 10 to 40 Gew. - % of an organic binder contained

a) at least one epoxy resin

b) at least a curing agent selected from guanidine, substituted guanidines, substituted ureas, cyclic tertiary amines and their mixtures

c) at least a blocked polyurethane resin

b) 0 to 15 Gew. - % of a corrosion protection pigment on Silicatbasis

c) 40 to 70 Gew. - % powdery zinc, aluminium, graphite and/or molybdenum sulfide, soot, Eisenphosphid

d) 0 to 30 Gew. - % of a solvent contain.

This coating agent becomes cured with temperatures between 160 and 260 DEG C (object temperature, peak metal temperature = PMT). This burning temperature is to high, in order to be able to become for the so called beacon Hardening steels used.

There was thus the object to make coating compositions available which are sufficient for the requirements of the automotive industry in all points. In the comparison to the known state of the art are to be improved the organic coating compositions in the subsequent properties, suitable for the Coil coating methods:

- niedrige Lösemittelmenge in dem Beschichtungsstoff

- lower burning temperature preferably not higher than 159 DEG C PMT

- significant reduction of the white blister on galvanized steel plate in salt-sprayed according to DIN 50021, D. h. better corrosion protection

- Improving the adhesion of the organic coating on the metallic substrate in accordance with an evaluation after the T-Bend-test (ECCA standard) and Impact test (ECCA standard)

- Outer skin ability (D. h. Utility as outer sheet metal of an automobile body)

- sufficient corrosion protection also with low CR edition, preferably also with CR-free pretreatment methods.

- a today still conventional cavity sealing with wax or products containing wax can become because of the improved corrosion protection unnecessary

- sufficient suitability for automobile-typical welding methods.

The invention relates to an agent for the coating of metal surfaces, which results in an electrical conductive and weldable anti-corrosive coating after hardening, that

a) 10 to 30 Gew. - % of an organic binder, which hardens at an object temperature (peak metal temperature "PMT") from 130 to 159 DEG C, preferably between 135 and 150 DEG C,

b) 30 to 60 Gew. - % of a powder of an electrical conductive substance,

c) 10 to 40 Gew. - % water as well as

d) ermrüschtenfalls altogether up to 50 Gew. - % other effect and/or auxiliaries contains and whereby itself the amounts to 100 Gew. - % add.

Hardening the coating on the substrate the coated substrate becomes so long heated, until it has a temperature in the range mentioned believed. One referred this highest achieved temperature of the substrate also as "peak metal temperature = PMT". This heating can take place for example in a heated oven, in particular in a continuous furnace, which must usually exhibit a temperature significant above the PMT and which becomes preferably operated with circulating air. For example the oven temperature can be about 350 DEG C, whereby the PMT can become controlled over the residence times of the coated substrate in the furnace zone. Preferably one proceeds with the fact in such a way that one does not hold the substrate longer time the PMT, but cooling leaves it after reaching the PMT immediately. For this active cool measures can become as for example blowing off with air provided. The period up to reaching the PMT can be appropriate thereby for a bottom minute, for example with approximately 30 seconds.

The other effect and/or auxiliaries of the group D can be) selected from organic solvents, neutralizers, corrosion protection pigments, Verdickern, defoamers, adhesion promoters and process means. With the fact it is preferred that the agent no more than 15 Gew. - %, preferably no more than 10 Gew. - % organic solvent contains. The organic

solvent can consist for example of glycols, n methylpyrrolidone or of mixtures of it. Therefore it is preferred that the agent contains a larger weight water than organic solvents. The desire after solvent poverty hereby calculation becomes supported.

That comparatively high water content in the agent allowed it to dilute this by other Wasserzugabe. The agent is thus water-more dispersible.

The other effect or auxiliaries of the group D) can cover further lubricants, soluble dyes, coloring pigments, wetting agents and process aids. As process aids silanes and/or siloxanes can become used. Examples of suitable silanes without other functional groups are Trimethoxymethylsilan, Isobutyltrimethoxysilan and n-Octyltriethoxysilan. The other amino group haltige silanes can become used as for example 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan and n (2-Aminoethyl) - 3-aminopropyltrimethoxysilan. As silanes with more reactive functional groups Epoxisilane come as for example 3-Glycidopropyltrimethoxysilan, beta (3,4-Epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilan into considerations. In addition silanes with reactive double bonds are as for example Methacryl functional silanes or Vinylsilane as for example Vinyltrimethoxysilan suitable. Silanes with reactive groups do not only work as process aids, but show properties also detention-obtaining. Thereby not only the adhesion of the organic coating on the sheet, but also the adhesion between the organic coating and an on that applied adhesive are improved. With the agent according to invention coated plates or components can become thus with good adhesion properties with one another or with other components bonded. It can be favourable to train those detention-obtaining acting reactive silanes short before the application of the agent according to invention for the coating of metal surfaces into the agent. "Short one forwards" is called thereby, up to some hours before the feedthrough of the coating, at least at the same day, becomes conducted at which the coating of the metal surface. Preferably one gives the silanes in amounts of approximately 0.5 to approximately 3 Gew. - % related to the total amount of the agent the agent too.

As particular active agent of the group D) corrosion protection pigments in an amount of up to 15 Gew. can. - are present %. Preferably the corrosion protection pigments of silicates are, in particular calciumhaltige modified silicates.

The agent contains a powder of an electrical conductive substance, it the allowed to weld the coated metal surfaces electrical and paint electrophoretic, for example by cathodic electrical dipping lacquer finish. The electrical conductive substance is preferably selected from powdery in each case zinc, aluminium, Grafit, soot, molybdenum sulfide and/or Eisenphosphid. Preferably powdery Eisenphosphid becomes used, which does not exhibit a mean grain size of any more than 10 μm . A such powder can become by milled ones of a coarse-ore-hasty powder obtained. Preferably the mean grain size lies within the range of 2 to 8 μm . For the determination of the grain size known methods are as for example to light scattering or electron microscopy at the disposal.

The organic binder can become from different groups of polymers selected, if these can be hardened with the PMT mentioned from 130 to 159 DEG C. The manufacturers of such polymers give information over the required curing temperature. For example the organic binder A can be selected from polyurethane/acrylate copolymer dispersions, polyurethane/polycarbonate dispersions, polyurethane/polyester dispersions and acrylate copolymer dispersions as well as mixtures of it. The used polyurethanes preferably are from the type of an anion-active aliphatic polycarbonate.

The agent according to invention is particularly suitable to become in the so called Coil Coating method used. Here metal strips become continuous coated. The agent can become thereby after different methods applied, which are common in the state of the art. For example applicator rolls can become used, with which the direct desired wet film thickness can be adjusted. Alternative ones for this one can immerse the metal strip into the agent or spray it with the agent.

If metal strips become coated, those with a metal coating, for example with zinc or zinc alloys electrolytic or in the melting also procedure coated became, are not a cleaning of the metal surfaces before that more immediate before jobs memo ice of the not required. If the metal strips however already stored are and provided with corrosion protection oils in particular, a cleaning step is necessary. The agent according to invention can become more immediate on the cleaned or due to the manufacture process bare metal surface applied. The achievable corrosion protection effect can be improved however, if one submits the metal surface before that to jobs of the agent of a corrosion protection pretreatment with inorganic reagents, as it is in the state of the art known as "conversion treatment". Beispielsweise kann es sich hierbei um eine Phosphatierung handeln, insbesondere eine schichtbildende Zinkphosphatierung, eine Chromatierung oder eine Konversionsbehandlung mit chromfreien Behandlungsmitteln, beispielsweise auf Basis komplexer Fluoride von Titan und/oder Zirkon. Such pretreatment procedures are in the state of the art known.

The agent according to invention becomes preferably applied with such a wet film thickness on the metal surface that one receives a layer thickness after hardening within the range of approximately 1 to approximately 10 μm . Preferably layer thickness becomes within the range of 6 to 8 μm adjusted. The invention in an other aspect accordingly concerns a method for the coating of metal surfaces with an electrical conductive organic corrosion protection layer, whereby one the metal surfaces in such a manner with an agent after or the several claims a 1 to 6 coated that one receives after hardening a layer thickness from 1 to 10 μm , preferably from 6 to 8 μm , and the coated metal surface on a PMT within the range of 130 to 159 DEG C heated. The preferred PMT lies within the range of 135 to 150 DEG C.

The metal surfaces which can be coated can be selected from surfaces of steel, galvanized or alloy-galvanized steel, aluminisiertem, preferably feueraluminisiertem steel, aluminium or magnesium. Bottom "aluminia" or "magnesium" the technical conventional alloys of these elements understood, which are in the affected applications (architecture range, furniture, construction of vehicles and equipment industry, become) conventional. With metallized steels the metal coating can take place via the conventional electrolytic or melting also procedures.

In particular the invention process is suitable to coat so called beacon of Hardening steels with an electrical

conductive and weldable anti-corrosive coating. Since such steels change their structure and thus their desired mechanical properties at high object temperature, maximum object temperatures are in a temperature range required, in which the agent according to invention can be hardened.

Finally the invention concerns each metal article with a corrosion protection layer, which is available after the invention process. Prepared the according to invention corrosion protection layer can be also with other paint layers coated.

The Mittel according to invention and/or. the coating process according to invention the allowed production of metal parts, which exhibit an electrical weldable and electrolytic overpaintable anti-corrosive coating, to whose hardening a higher peak metal temperature than 159 DEG C required is not. As electrical the coated metal parts become weldable regarded if they are weldable in the spot welding procedure the bottom usual conditions of the adding technology in the automobile or household appliance industry weldable, preferably. The coatings according to invention possess a sufficient electrical conductivity, in order to ensure a complete and troublefree deposition from electrical dipping lacquer finishes to.

With the use coated of the according to invention metal parts for example in the construction of vehicles and in the household appliance industry chemical treatment stages for the corrosion protection treatment of the made components can be void. The joined components, those the coating according to invention inertial, can become immediate over-painted. At sites, at the made, for example in voids in vehicle bodies, coated the according to invention metal parts a sufficient high corrosion resistance do not exhibit an overpainting. Expensive work procedures as for example a cavity preservation can be void thereby. This simplified to the manufacturing processes in the construction of vehicles and leads in relation to a conventional cavity sealing to weight savings and thus to a smaller fuel consumption.

The subsequent tables show examples for agents according to invention. Additional one for material composition in Gew. - % are the percentages for the entire solid content of the coating agent indicated, whereby the solid portion of additional is subdivided in portion of bonding agents and portion of pigments. Pigments are the inorganic solids, which contain the coating agents. The agents become preferably so formulated that a quotient of the percentages of pigments and bonding agents in the range between 3 and 5 results.

Further the tables contain the results of corrosion protection and lacquer adhesion tests at sample sheet metals, which became coated with the respective agent.

For this 0.8 mm became strong electrolytic galvanized steel plates (CPU 50/50) in conventional manner with silicathaltigen NO rinse chromate finishing with Granodine TM 1415 A (company Henkels) provide and subsequent with the organic conductive coatings according to invention coated, so that a drying-film-strong of approximately 7 μ m developed. The peak metal temperature amounted to about 150 DEG C. Subsequent ones were partly provided in such a way the coated plates (see table) with a conventional KTL coating, on which these cured in accordance with state of the art became.

How from the test results in the tables apparent is, all coatings according to invention cause an excellent corrosion protection. In addition the organic coatings according to invention are sufficient stable against the standard solution means (methyl ethyl ketone), as from the MEK test apparent is.

The subsequent particular test methods became used:

DBL 4062 (delivery regulation of Daimler Chrysler)

A dense pressed point flange, KTL coated without seal and preservation is submitted to a alternating climatic conditions test after VDA 621-415 over 10 Cycles. Subsequent one will the flange opened and the amount red rust becomes judged. r0 means freedom of red rust in the opened flange.

GFT-BQ V-NR.: 24 (test provision of the firm Krupp Hoesch steel)

It becomes an adhesion test analogous ECCA-T5 conducted. For this a sample becomes in such a way placed into the tester that the coated side which can be examined shows downward. A Metallkugel with a weight of 2 kg from a metre height is dropped from above on the sample. Thereby a crest on the coating side develops, on which an adhesive tape designed is torn off jerkily and with easy rotation with the crests of the thumb and 2 fingers with middle application of force pressed and then. The judgment of the chipped off quantity of enamel the adhesive tape becomes bonded on a white paper. The lacquer flaking becomes evaluated on the basis a comparison scale with notes, whereby the note 1 (no lacquer separation) represents the best value, the note 4 the worst value.

GFT-BQ V-NR.: 06

The principle of the test is based to determine by wiping with a soaked lobe in to what extent paint layers against the solvent methyl ethyl ketone stable are, which in certain manner of the crosslinking of the lacquer system dependent is.

The examination becomes with surgical wool DAB 7 N-DIN 61640/Bw ZW conducted. The gauze layer of the cotton wool is from the side, with which tested is to become to remove. The cotton wool becomes around the foot of one 1100-1200 g of heavy plane placed and maintained of a parenthesis. Into the plane is a bore, the one. Supply MEK to take up and slow to the cotton wool to deliver can. It is to be made certain that the cotton wool is wet during the entire examination. The plane becomes back and forth pushed on the surface which can be examined, whereby and a return movement are a double stroke. In a second a double stroke is to be implemented; those examine-strains should 25 cms prolonged be.

Important one: On the plane bottom circumstances force may not become applied!

The upper and lower turning point does not become evaluated on a distance of 4 cms, D. h.: from the 25 cms prolonged examine-strain becomes above and down a distance of 4 cms peeled.

Certain one becomes the number of the double strokes of the plane, until the coating is so far remote that the ground becomes more visible. In the embodiments the ground becomes not yet more visible also after 10 double

strokes.
EMI14.1

EMI15.1

EMI16.1



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Agent for the coating of metal surfaces, which results in an electrical conductive and weldable anti-corrosive coating after hardening, that
 - a) 10 to 30 Gew. - % of an organic binder, which hardens at an object temperature (peak metal temperature "PMT") from 130 to 159 DEG C, preferably between 135 and 150 DEG C,
 - b) 30 to 60 Gew. - % of a powder of an electrical conductive substance,
 - c) 10 to 40 Gew. - % water as well as
 - d) erwünschtenfalls altogether up to 50 Gew. - % other effect and/or auxiliariescontains and whereby itself the amounts to 100 Gew. - % add.
2. Agents according to claim 1, characterised in that the other effect and/or auxiliaries D) selected are from organic solvents, neutralizers, corrosion protection pigments, Verdickern, defoamers, adhesion promoters and process means.
3. Agent according to claim 2, characterised in that it as effect and/or auxiliary D) no more than 15 Gew. - %, preferably no more than 10 Gew. - % organic solvent contains.
4. Agent after or the several claims a 1 to 3, characterised in that as electrical conductive substance b) powdery zinc, aluminium, graphite, soot, molybdenum sulfide and/or Eisenphosphid contains.
5. Agent according to claim 5, characterised in that it as electrical conductive substance b) powdery Eisenphosphid contains, which does not exhibit a mean grain size of any more than 10 mu m.
6. Agent after or the several claims a 1 to 5, characterised in that the organic binder A) selected is from polyurethane/acrylate copolymer dispersions, polyurethane/polycarbonate dispersions, polyurethane/polyester dispersions and acrylate copolymer dispersions as well as mixtures of it.
7. Use of the agent after or the several claims a 1 to 6 for coating metal strips in the Coil coatingmethod.
8. Method for the coating of metal surfaces with an electrical conductive organic corrosion protection layer, whereby one the metal surfaces in such a manner with an agent after or the several claims a 1 to 6 coated that one receives a layer thickness after hardening from 1 to 10 mu m, and the coated metal surface on a PMT within the range of 130 to 159 DEG C heated.
9. Process according to claim 8, characterised in that the metal surfaces selected is from surfaces of steel, galvanized or alloy-galvanized steel, aluminierter steel, aluminium or magnesium.
10. Metal article with a corrosion protection layer, which is 9 available after the process according to claim 8 or.



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 51 133 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 09 D 5/24
C 09 D 5/08
C 09 D 175/04
C 23 F 15/00

⑳ Aktenzeichen: 199 51 133.0
㉔ Anmeldetag: 23. 10. 1999
㉓ Offenlegungstag: 26. 4. 2001

DE 199 51 133 A 1

㉑ **Anmelder:**
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉒ **Erfinder:**
Lorenz, Wolfgang, 40699 Erkrath, DE; Kunz,
Andreas, 42855 Remscheid, DE; Wilke, Eva, Dr.,
42781 Haan, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Leitfähige, organische Beschichtungen**

⑤⑦ Mittel zur Beschichtung von Metalloberflächen, das nach dem Aushärten eine elektrisch leitfähige und schweißbare Korrosionsschutzbeschichtung ergibt, das
a) 10 bis 30 Gew.-% eines organischen Bindemittels, das bei einer Objekttemperatur (peak metal temperature "PMT") von 130 bis 159°C, vorzugsweise zwischen 135 und 150°C aushärtet,
b) 30 bis 60 Gew.-% eines Pulvers einer elektrisch leitfähigen Substanz,
c) 10 bis 40 Gew.-% Wasser sowie
d) erwünschtenfalls insgesamt bis zu 50 Gew.-% weitere Wirk- und/oder Hilfsstoffe enthält und wobei sich die Mengen zu 100 Gew.-% addieren, Verfahren zur Beschichtung von Metalloberflächen mit einer elektrisch leitfähigen organischen Korrosionsschutzschicht, wobei man die Metalloberflächen derart mit dem erfindungsgemäßen Mittel beschichtet, daß man nach dem Aushärten eine Schichtdicke von 1 bis 10 µm erhält, und die beschichtete Metalloberfläche auf eine PMT im Bereich von 130 bis 159°C erhitzt.

DE 199 51 133 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft leitfähige und schweißbare Korrosionsschutzzusammensetzungen zur Beschichtung von Metalloberflächen sowie ein Verfahren zu Beschichtung von Metalloberflächen mit elektrisch leitfähigen organischen Beschichtungen.

In der metallverarbeitenden Industrie, insbesondere beim Bau von Kraftfahrzeugen müssen die metallischen Bestandteile der Erzeugnisse vor Korrosion geschützt werden. Nach herkömmlichem Stand der Technik werden dabei die Bleche im Walzwerk zunächst mit Korrosionsschutzölen beschichtet und vor der Verformung und dem Stanzen ggf. mit Zieh fetten beschichtet. Im Kraftfahrzeugbau werden dabei für die Karosserie bzw. Karosserieteile entsprechend geformte Blechteile ausgestanzt und unter Verwendung von besagten Zieh fetten oder -ölen im Tiefziehverfahren verformt, dann im allgemeinen durch Schweißen und/oder Bördeln und/oder Kleben zusammengefügt und anschließend aufwendig gereinigt. Daran schließen sich die korrosionsschützenden Oberflächenvorbehandlungen wie Phosphatierung und/oder Chromatierung an, worauf eine erste Lackschicht mittels Elektrotauchlackierung auf die Bauteile aufgebracht wird. In der Regel folgt dieser ersten Elektrotauchlackierung, insbesondere im Falle von Automobilkarosserien, die Aufbringung mehrerer weiterer Lackschichten.

In der metallverarbeitenden Industrie wie beispielsweise im Fahrzeug- und Haushaltsgerätebau besteht aus Gründen der Prozeßvereinfachung der Wunsch, den Aufwand für die chemische Korrosionsschutzbehandlung zu verringern. Dies kann dadurch geschehen, daß Rohmaterial in Form von Metallblechen oder Metallbändern eingesetzt wird, das bereits eine Korrosionsschutzschicht trägt.

Es besteht daher Bedarf, einfachere Herstellungsverfahren zu finden, bei denen bereits vorbeschichtete Bleche geschweißt und in bewährter Weise elektrotauchlackiert werden können. So gibt es eine Reihe von Verfahren, bei denen im Anschluß an eine Phosphatierung und/oder Chromatierung im sogenannten Coil-Coating-Verfahren eine mehr oder weniger leitfähige organische Beschichtung aufgebracht wird. Dabei sollen diese organischen Beschichtungen in der Regel so beschaffen sein, daß sie genügende elektrische Leitfähigkeit besitzen, um automobiltypische Schweißverfahren, beispielsweise elektrische Punktschweißverfahren nicht zu beeinträchtigen. Außerdem sollen diese Beschichtungen mit herkömmlichen Elektrotauchlacken beschichtbar sein.

Insbesondere in der Automobilindustrie werden dabei in neuerer Zeit neben normalen Stahlblechen vermehrt auch die nach den verschiedensten Verfahren verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahlbleche, sowie Bleche aus Aluminium und Magnesium eingesetzt.

Die Beschichtung von Stahlblechen mit organischen Beschichtungen, die schweißbar sind und die direkt im Walzwerk nach dem sogenannten Coil-Coating-Verfahren aufgebracht werden, ist im Prinzip bekannt.

So beschreibt die DE-C-34 12 234 einen leitfähigen und schweißbaren Korrosionsschutzprimer für elektrolitisch dünnverzinktes, phosphatiertes oder chromatiertes und verformbares Stahlblech. Dieser Korrosionsschutzprimer besteht aus einer Mischung von über 60% Zink, Aluminium, Graphit und/oder Molybdändisulfid sowie einem weiteren Korrosionsschutzpigment und 33 bis 35% eines organischen Bindemittels sowie etwa 2% eines Dispergierhilfsmittels oder Katalysators. Als organisches Bindemittel werden Polyesterharze und/oder Epoxidharze sowie deren Derivate vorgeschlagen. Es wird angenommen, daß diese Technologie die Grundlage des in der Industrie unter dem Namen "Bonazinc 2000" bekannten Beschichtungsmittels darstellt. Obwohl dieses Verfahren bereits einige Vorzüge gegenüber der eingangs geschilderten Vorgehensweise - vorübergehender Korrosionsschutz mit Korrosionsschutzölen, gefolgt von nachträglicher Entfettung nach dem Zusammenfügen der metallischen Bauteile - bietet, ist das in der DE-C-34 12 234 beschriebene Verfahren noch stark verbesserungsbedürftig:

- Die Einbrenntemperatur für derartige Beschichtungen liegt mit 250 bis 260°C Peak Metal Temperature (PMT) noch zu hoch. Viele neuartige Stähle mit "Bake-Hardening"-Effekt können für derartig hohe Einbrenntemperaturen nicht eingesetzt werden.
- Die Beschichtung ist nicht ausreichend punktschweißbar.
- Das Beschichtungsmittel enthält große Mengen organischer Lösungsmittel.
- Die Lackhaftung auf den vorbehandelten Substraten, vorzugsweise verzinkte Stähle, ist nicht immer ausreichend, insbesondere wenn stärkere Umformungen der Bleche im Automobilpresswerk vorgenommen werden.

Gemäß der Lehre der DE-C-34 12 234 kann das organische Bindemittel aus Polyesterharzen und/oder Epoxidharzen sowie deren Derivaten bestehen. Konkret genannt werden ein Epoxid/Phenyl-Prekondensat, ein Epoxyester sowie lineare ölfreie Mischpolyester auf Basis Terephthalsäure.

Die EP-A-573015 beschreibt ein organisches beschichtetes Stahl-Verbundblech bestehend aus einer ein oder zweiseitig mit einer Zink oder Zinklegierung beschichteten Oberfläche, die mit einem Chromatfilm versehen ist und einer darauf befindlichen organischen Beschichtung mit einer Schichtstärke von 0,1 bis 5 µm. Die organische Beschichtung ist aus einer Primer-Zusammensetzung gebildet, die aus einem organischen Lösungsmittel, einem Epoxidharz mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 10.000, einem aromatischen Polyamin und einer Phenol- oder Cresolverbindung als Beschleuniger besteht. Weiterhin enthält die Primer-Zusammensetzung ein Polyisocyanat sowie kolloidale Kieselsäure. Gemäß der Lehre dieser Schrift wird die organische Beschichtung vorzugsweise in einer Trockenfilm-Schichtstärke von 0,6 bis 1,6 µm aufgebracht, da dünnere Schichten als 0,1 µm zu dünn sind um Korrosionsschutz zu bewirken.

Schichtstärken über 5 µm beeinträchtigen jedoch die Schweißbarkeit. In analoger Weise beschreibt die DE-A-36 40 662 ein oberflächenbehandeltes Stahlblech, umfassend ein zinküberzogenes oder mit einer Zinklegierung überzogenes Stahlblech, einem auf der Oberfläche des Stahlbleches gebildeten Chromatfilm und einer auf dem Chromatfilm gebildeten Schicht einer Harzzusammensetzung. Diese Harzzusammensetzung besteht aus einem basischen Harz, das durch Umsetzung eines Epoxidharzes mit Aminen hergestellt wird sowie einer Polyisocyanatverbindung. Auch dieser Film darf nur in Trockenfilmstärken von kleiner als etwa 3,5 µm aufgebracht werden, weil bei höheren Schichtstärken die Schweißfähigkeit stark herabgesetzt ist.

Die EP-A-380 024 beschreibt organische Beschichtungsmaterialien auf der Basis eines Bisphenol-A-Typ-Epoxidharzes mit einem Molekulargewicht zwischen 300 und 100.000 sowie einem Polyisocyanat bzw. blockiertem Polyisocyanat, pyrogener Kieselsäure sowie mindestens einem organischen Farbpigment. Auch bei diesem Verfahren ist eine chromat-haltige Vorbehandlung mit hoher Cr-Auflage erforderlich. Dabei darf die organische Schicht nicht dicker als 2 µm sein, da die Bleche mit dickeren organischen Schichten sich nicht befriedigend Punktschweißen lassen und die Eigenschaften des auf die organische Beschichtung aufgetragenen Elektrotacklackes negativ beeinflußt werden.

Die WO 99/24515 offenbart eine leitfähige und schweißbare Korrosionsschutz-Zusammensetzung zur Beschichtung von Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- a) 10 bis 40 Gew.-% eines organischen Bindemittels enthaltend
 - aa) mindestens ein Epoxidharz
 - ab) mindestens einen Härter ausgewählt aus Guanidin, substituierten Guanidinen, substituierten Harnstoffen, cyclischen tertiären Aminen und deren Mischungen
 - ac) mindestens ein blockiertes Polyurethanharz
- b) 0 bis 15 Gew.-% eines Korrosionsschutzpigments auf Silicatbasis
- c) 40 bis 70 Gew.-% pulverförmiges Zink, Aluminium, Graphit und/oder Molybdänsulfid, Ruß, Eisenphosphid
- d) 0 bis 30 Gew.-% eines Lösungsmittels enthalten.

Dieses Beschichtungsmittel wird bei Temperaturen zwischen 160 und 260°C (Objekttemperatur, peak metal temperature = PMT) ausgehärtet. Diese Einbrenntemperatur ist zu hoch, um für die sogenannten Bake-Hardening-Stähle verwendet werden zu können.

Es bestand also die Aufgabe, Beschichtungszusammensetzungen bereitzustellen, die den Anforderungen der Automobilindustrie in allen Punkten genügen. Im Vergleich zum bekannten Stand der Technik sollen die für das Coil-Coating-Verfahren geeigneten organischen Beschichtungszusammensetzungen in den folgenden Eigenschaften verbessert werden:

- niedrige Lösemittelmenge in dem Beschichtungsstoff
- niedrigere Einbrenntemperatur vorzugsweise nicht höher als 159°C PMT
- deutliche Reduzierung des Weißrostes auf verzinktem Stahlblech im Salzsprühstest nach DIN 50021, d. h. besserer Korrosionsschutz
- Verbesserung der Haftung der organischen Beschichtung auf dem metallischen Substrat gemäß einer Bewertung nach dem T-Bend-Test (ECCA-Norm) und Impact-Test (ECCA-Norm)
- Außenhautfähigkeit (d. h. Verwendbarkeit als Außenblech einer Automobilkarosse)
- ausreichender Korrosionsschutz auch bei niedriger Cr-Auflage, vorzugsweise auch bei Cr-freien Vorbehandlungs-Verfahren.
- eine heute noch übliche Hohlraumversiegelung mit Wachs oder wachshaltigen Produkten kann wegen des verbesserten Korrosionsschutzes überflüssig werden
- ausreichende Eignung für automobiltypische Schweißverfahren.

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Beschichtung von Metalloberflächen, das nach dem Aushärten eine elektrisch leitfähige und schweißbare Korrosionsschutzbeschichtung ergibt, das

- a) 10 bis 30 Gew.-% eines organischen Bindemittels, das bei einer Objekttemperatur (peak metal temperature "PMT") von 130 bis 159°C, vorzugsweise zwischen 135 und 150°C aushärtet,
- b) 30 bis 60 Gew.-% eines Pulvers einer elektrisch leitfähigen Substanz,
- c) 10 bis 40 Gew.-% Wasser sowie
- d) ermrüschtenfalls insgesamt bis zu 50 Gew.-% weitere Wirk- und/oder Hilfsstoffe enthält und wobei sich die Mengen zu 100 Gew.-% addieren.

Zum Aushärten der Beschichtung auf dem Substrat wird das beschichtete Substrat so lange aufgeheizt, bis es eine Temperatur in dem genannten Bereich angenommen hat. Man bezeichnet diese höchste erreichte Temperatur des Substrats auch als "peak metal temperature = PMT". Dieses Aufheizen kann beispielsweise in einem beheizten Ofen, insbesondere in einem Durchlaufofen erfolgen, der in der Regel eine Temperatur deutlich oberhalb der PMT aufweisen muß und der vorzugsweise mit Umluft betrieben wird. Beispielsweise kann die Ofentemperatur bei 350°C liegen, wobei die PMT über die Verweildauer des beschichteten Substrats in der Ofenzone gesteuert werden kann. Vorzugsweise verfährt man dabei so, daß man das Substrat nicht längere Zeit auf der PMT hält, sondern es nach Erreichen der PMT sofort abkühlen läßt. Hierfür können aktive Kühlmaßnahmen wie beispielsweise Abblasen mit Luft vorgesehen werden. Die Zeitdauer bis zum Erreichen der PMT kann dabei unter einer Minute, beispielsweise bei etwa 30 Sekunden liegen.

Dabei können die weiteren Wirk- und/oder Hilfsstoffe der Gruppe d) ausgewählt sein aus organischen Lösungsmitteln, Neutralisationsmitteln, Korrosionsschutzpigmenten, Verdickern, Entschäumern, Haftvermittlern und Verlaufsmitteln. Dabei ist es bevorzugt, daß das Mittel nicht mehr als 15 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% organisches Lösungsmittel enthält. Das organische Lösungsmittel kann beispielsweise bestehen aus Glykolen, N-Methylpyrrolidon oder aus Gemischen hiervon. Demnach ist es bevorzugt, daß das Mittel einen größeren Gewichtsanteil Wasser als organisches Lösungsmittel enthält. Dem Wunsch nach Lösungsmittelarmut wird hiermit Rechnung getragen.

Der vergleichsweise hohe Wassergehalt in dem Mittel erlaubt es, dieses durch weitere Wasserzugabe zu verdünnen. Das Mittel ist also wasserdispergierbar.

Die weiteren Wirk- oder Hilfsstoffe der Gruppe d) können weiterhin Gleitmittel, lösliche Farbstoffe, Farbpigmente, Netzmittel und Verlaufshilfsmittel umfassen. Als Verlaufshilfsmittel können Silane und/oder Siloxane eingesetzt wer-

den. Beispiele geeigneter Silane ohne weitere funktionelle Gruppen sind Trimethoxymethylsilan, Isobutyltrimethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan. Des weiteren können Aminogruppen-haltige Silane verwendet werden wie beispielsweise 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan und N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan. Als Silane mit reaktiveren funktionellen Gruppen kommen Epoxisilane wie beispielsweise 3-Glycidopropyltrimethoxysilan, β (3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltriethoxysilan in Betracht. Außerdem sind Silane mit reaktiven Doppelbindungen wie beispielsweise Methacryl-funktionelle Silane oder Vinylsilane wie beispielsweise Vinyltrimethoxysilan geeignet. Silane mit reaktiven Gruppen wirken nicht nur als Verlaufshilfsmittel, sondern zeigen auch haftvermittelnde Eigenschaften. Hierdurch wird nicht nur die Haftung der organischen Beschichtung auf dem Blech, sondern auch die Haftung zwischen der organischen Beschichtung und einem hierauf applizierten Klebstoff verbessert. Mit dem erfindungsgemäßen Mittel beschichtete Bleche oder Bauteile können also mit guten Haftungseigenschaften miteinander oder mit anderen Bauteilen verklebt werden. Dabei kann es vorteilhaft sein, die haftvermittelnd wirkenden reaktiven Silane kurz vor der Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels zur Beschichtung von Metalloberflächen in das Mittel einzuarbeiten. "Kurz vor" heißt dabei, bis zu einige Stunden vor der Durchführung der Beschichtung, zumindest am gleichen Tag, an dem die Beschichtung der Metalloberfläche durchgeführt wird. Vorzugsweise gibt man die Silane in Mengen von etwa 0,5 bis etwa 3 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels dem Mittel zu.

Als spezieller Wirkstoff der Gruppe d) können Korrosionsschutzpigmente in einer Menge von bis zu 15 Gew.-% vorliegen. Vorzugsweise sind die Korrosionsschutzpigmente Silicate, insbesondere calciumhaltige modifizierte Silicate.

Das Mittel enthält ein Pulver einer elektrisch leitfähigen Substanz, das es erlaubt, die beschichteten Metalloberflächen elektrisch zu verschweißen und elektrophoretisch zu lackieren, beispielsweise durch kathodische Elektrotauchlackierung. Die elektrisch leitfähige Substanz ist vorzugsweise ausgewählt aus jeweils pulverförmigem Zink, Aluminium, Graphit, Ruß, Molybdänsulfid und/oder Eisenphosphid. Vorzugsweise wird pulverförmiges Eisenphosphid eingesetzt, das eine mittlere Korngröße von nicht mehr als 10 μm aufweist. Ein derartiges Pulver kann durch Vermahlen eines gröbsteiligen Pulvers erhalten werden. Vorzugsweise liegt die mittlere Korngröße im Bereich von 2 bis 8 μm . Für die Bestimmung der Korngröße stehen bekannte Methoden wie beispielsweise Lichtstreuung oder Elektronenmikroskopie zur Verfügung.

Das organische Bindemittel kann aus unterschiedlichen Gruppen von Polymeren ausgewählt werden, sofern sich diese bei der genannten PMT von 130 bis 159°C aushärten lassen. Die Hersteller derartiger Polymere geben über die erforderliche Härtungstemperatur Auskunft. Beispielsweise kann das organische Bindemittel a) ausgewählt sein aus Polyurethan/Acrylat-Copolymer-Dispersionen, Polyurethan/Polycarbonat-Dispersionen, Polyurethan/Polyester-Dispersionen und Acrylat-Copolymer-Dispersionen sowie Mischungen hiervon. Die verwendeten Polyurethane sind vorzugsweise vom Typ eines anionenaktiven aliphatischen Polycarbonats.

Das erfindungsgemäße Mittel ist besonders dafür geeignet, im sogenannten Coil-Coating-Verfahren eingesetzt zu werden. Hierbei werden Metallbänder kontinuierlich beschichtet. Das Mittel kann dabei nach unterschiedlichen Verfahren aufgetragen werden, die im Stand der Technik geläufig sind. Beispielsweise können Auftragswalzen verwendet werden, mit denen sich direkt die erwünschte Naßfilmdicke einstellen läßt. Alternativ hierzu kann man das Metallband in das Mittel eintauchen oder es mit dem Mittel besprühen.

Sofern Metallbänder beschichtet werden, die unmittelbar zuvor mit einer Metallaufgabe, beispielsweise mit Zink oder Zinklegierungen elektrolitisch oder im Schmelztauchverfahren überzogen wurden, ist eine Reinigung der Metalloberflächen vor dem Auftragen des Mittels nicht erforderlich. Sind die Metallbänder jedoch bereits gelagert worden und insbesondere mit Korrosionsschutzölen versehen, ist ein Reinigungsschritt notwendig. Das erfindungsgemäße Mittel kann unmittelbar auf die gereinigte oder aufgrund des Herstellprozesses blanke Metalloberfläche aufgetragen werden. Die erzielbare Korrosionsschutzwirkung läßt sich jedoch verbessern, wenn man die Metalloberfläche vor dem Auftragen des Mittels einer Korrosionsschutz-Vorbehandlung mit anorganischen Reagenzien unterzieht, wie sie im Stand der Technik als "Konversionsbehandlung" bekannt ist. Beispielsweise kann es sich hierbei um eine Phosphatierung handeln, insbesondere eine schichtbildende Zinkphosphatierung, eine Chromatierung oder eine Konversionsbehandlung mit chromfreien Behandlungsmitteln, beispielsweise auf Basis komplexer Fluoride von Titan und/oder Zirkon. Derartige Vorbehandlungsverfahren sind im Stand der Technik bekannt.

Das erfindungsgemäße Mittel wird vorzugsweise mit einer solchen Naßfilmdicke auf die Metalloberfläche aufgetragen, daß man nach dem Aushärten eine Schichtdicke im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 μm erhält. Vorzugsweise werden Schichtdicken im Bereich von 6 bis 8 μm eingestellt. Demgemäß betrifft die Erfindung in einem weiteren Aspekt ein Verfahren zur Beschichtung von Metalloberflächen mit einer elektrisch leitfähigen organischen Korrosionsschutzschicht, wobei man die Metalloberflächen derart mit einem Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 beschichtet, daß man nach dem Aushärten eine Schichtdicke von 1 bis 10 μm , vorzugsweise von 6 bis 8 μm , erhält, und die beschichtete Metalloberfläche auf eine PMT im Bereich von 130 bis 159°C erhitzt. Die bevorzugte PMT liegt im Bereich von 135 bis 150°C.

Die zu beschichtenden Metalloberflächen können ausgewählt sein aus Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, aluminisiertem, vorzugsweise feueraluminisiertem Stahl, Aluminium oder Magnesium. Dabei werden unter "Aluminium" oder "Magnesium" die technisch üblichen Legierungen dieser Elemente verstanden, die in den betroffenen Anwendungsbereichen (Architekturbereich, Fahrzeugbau, Möbel- und Geräteindustrie) üblich sind. Bei metallbeschichteten Stählen kann die Metallbeschichtung durch die üblichen elektrolitischen oder Schmelztauchverfahren erfolgen.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren geeignet, sogenannte Bake-Hardening-Stähle mit einer elektrisch leitfähigen und schweißbaren Korrosionsschutzbeschichtung zu beschichten. Da solche Stähle bei zu hoher Objekttemperatur ihre Gefügestruktur und damit ihre gewünschten mechanischen Eigenschaften verändern, sind maximale Objekttemperaturen in einem Temperaturbereich erforderlich, in denen sich das erfindungsgemäße Mittel aushärten läßt.

Schließlich betrifft die Erfindung jeden Metallgegenstand mit einer Korrosionsschutzschicht, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist. Dabei kann die erfindungsgemäß hergestellte Korrosionsschutzschicht auch mit weiteren Lackschichten überzogen sein.

Das erfindungsgemäße Mittel bzw. das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren erlaubt die Herstellung von Metall-

teilen, die eine elektrisch schweißbare und elektrolytisch überlackierbare Korrosionsschutzbeschichtung aufweisen, zu deren Aushärten keine höhere peak metal temperature als 159°C erforderlich ist. Als elektrisch schweißbar werden die beschichteten Metallteile dann angesehen, wenn sie unter den üblichen Bedingungen der Fügetechnik in der Automobil- oder Haushaltsgeräteindustrie schweißbar, vorzugsweise nach dem Punktschweißverfahren schweißbar sind. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen besitzen eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit, um eine vollständige und störungsfreie Abscheidung von Elektrotauchlackierungen zu gewährleisten.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäß beschichteten Metallteile beispielsweise im Fahrzeugbau und in der Haushaltsgeräteindustrie können chemische Behandlungsstufen für die Korrosionsschutzbehandlung der gefertigten Bauteile entfallen. Die zusammengefügte Bauteile, die die erfindungsgemäße Beschichtung tragen, können unmittelbar überlackiert werden. An Stellen, an denen keine Überlackierung erfolgt, beispielsweise in Hohlräumen in Fahrzeugkarosserien, weisen die erfindungsgemäß beschichteten Metallteile eine ausreichend hohe Korrosionsbeständigkeit auf. Aufwendige Arbeitsschritte wie beispielsweise eine Hohlraumkonservierung können hierdurch entfallen. Dies vereinfacht zum einen die Fertigungsprozesse im Fahrzeugbau und führt gegenüber einer konventionellen Hohlraumversiegelung zu einer Gewichtsersparnis und damit zu einem geringeren Treibstoffverbrauch.

Die folgenden Tabellen zeigen Beispiele für erfindungsgemäße Mittel. Zusätzlich zur stofflichen Zusammensetzung in Gew.-% sind die prozentualen Anteile für den gesamten Festkörpergehalt des Beschichtungsmittels angegeben, wobei der Festkörperanteil zusätzlich untergliedert ist in Anteil Bindemittel und Anteil Pigmente. Pigmente sind die anorganischen Feststoffe, die die Beschichtungsmittel enthalten. Die Mittel werden vorzugsweise so formuliert, daß sich ein Quotient der prozentualen Anteile von Pigmente und Bindemittel im Bereich zwischen 3 und 5 ergibt.

Weiterhin enthalten die Tabellen die Ergebnisse von Korrosionsschutz- und Lackhaftungsprüfungen an Probeblechen, die mit dem jeweiligen Mittel beschichtet wurden.

Hierzu wurden 0,8 mm starke elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (ZE 50/50) in üblicher Weise mit einer silicathaltigen no rinse Chromatierung mit Granodine® 1415 A (Fa. Henkel) versehen und anschließend mit den erfindungsgemäßen organischen leitfähigen Beschichtungen beschichtet, so daß eine Trockenfilmdicke von etwa 7 µm entstand. Die peak metal temperature betrug etwa 150°C. Anschließend wurden die so beschichteten Bleche teilweise (siehe Tabelle) mit einer herkömmlichen KTL-Beschichtung versehen, worauf diese gemäß Stand der Technik ausgehärtet wurde.

Wie aus den Testergebnissen in den Tabellen ersichtlich ist, bewirken alle erfindungsgemäßen Beschichtungen einen ausgezeichneten Korrosionsschutz. Außerdem sind die erfindungsgemäßen organischen Beschichtungen gegen die Standardlösungsmittel (Methylethylketon) hinreichend beständig, wie aus dem MEK-Test ersichtlich ist.

Dabei wurden folgende spezielle Prüfverfahren verwendet:

DBL 4062 (Liefervorschrift von Daimler Chrysler)

Ein dicht gepreßter Punktflansch, KTL-beschichtet ohne Abdichtung und Konservierung wird einem Wechselklimatest nach VDA 621-415 über 10 Zyklen unterzogen. Anschließend wird der Flansch geöffnet und die Menge Rotrost beurteilt. R0 bedeutet Freiheit von Rotrost im geöffneten Flansch.

GFT-BQ V-Nr.: 24 (Prüfvorschrift der Firma Krupp Hoesch Stahl)

Es wird eine Haftungsprüfung analog ECCA-T5 durchgeführt. Hierfür wird eine Probe so in das Prüfgerät gelegt, daß die zu prüfende beschichtete Seite nach unten zeigt. Von oben wird eine Metallkugel mit einem Gewicht von 2 kg aus einer Meter Höhe auf die Probe fallengelassen. Hierdurch entsteht eine Kuppe auf der Beschichtungsseite, auf die ein Klebeband ausgelegt und bei leichter Drehbewegung mit den Kuppen des Daumens und 2 Fingern mit mittlerer Kraftanwendung angedrückt und dann ruckartig abgerissen wird. Zur Beurteilung der abgeplatzten Lackmenge wird das Klebeband auf ein weißes Papier geklebt. Die Lackabplatzung wird anhand einer Vergleichsskala mit Noten bewertet, wobei die Note 1 (keine Lackablösung) den besten Wert, die Note 4 den schlechtesten Wert darstellt.

GFT-BQ V-Nr.: 06

Das Prinzip des Tests beruht darauf, durch Wischen mit einem getränkten Lappen festzustellen, in wieweit Lackschichten gegen das Lösemittel Methylethylketon beständig sind, was in gewisser Weise von der Vernetzung des Lacksystems abhängig ist.

Die Prüfung wird mit Verbandwatte DAB 7 N-DIN 61640/Bw ZW durchgeführt. Die Gazeschicht der Watte ist von der Seite, mit der geprüft werden soll, zu entfernen. Die Watte wird um den Fuß eines 1100-1200 g schweren Hobels gelegt und von einer Klammer gehalten. In den Hobel ist eine Bohrung, die einen Vorrat MEK aufnehmen und langsam an die Watte abgeben kann. Es ist darauf zu achten, daß die Watte während der gesamten Prüfung naß ist. Der Hobel wird auf der zu prüfenden Oberfläche hin und her geschoben, wobei eine Hin- und Rückbewegung ein Doppelhub ist. In einer Sekunde ist ein Doppelhub auszuführen; die Prüfstrecke soll 25 cm lang sein.

Wichtig: Auf den Hobel darf unter keinen Umständen Kraft ausgeübt werden!

Der obere und untere Umkehrpunkt wird auf einer Strecke von 4 cm nicht bewertet, d. h.: von der 25 cm langen Prüfstrecke wird oben und unten eine Strecke von 4 cm abgezogen.

Bestimmt wird die Anzahl der Doppelhübe des Hobels, bis die Beschichtung so weit entfernt ist, daß der Untergrund sichtbar wird. In den Ausführungsbeispielen wird der Untergrund auch nach 10 Doppelhüben noch nicht sichtbar.

Tabelle

	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5	Bsp.6
1. Urethan/Acrylat-Copolymer Dispersion	12,2	0,0	0,0	6,1	0,0	6,1
2. Urethan/Polycarbonat Dispersion	0,0	12,2	0,0	6,1	6,1	0,0
3. Urethan/Polyester Dispersion	0,0	0,0	12,2	0,0	6,1	6,1
4. Acrylat-Copolymer-Emulsion	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5. Hexamethoxymethylmelamin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6. Neutralisationsmittel	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
7. Korrosionsschutzpigment	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
8. Eisenphosphid	47,1	47,1	47,1	47,1	47,1	47,1
9. PUR- Verdicker	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
10. modifiziertes Dimethylpolysiloxan	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
11. Entschäumer Silikonfrei (30 % Festkörper)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
12. Haftvermittler	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
13. N-Methylpyrrolidon/Butylglykol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
14. vollentsalztes Wasser	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Festkörper (1 - 12)	63,2	63,2	63,2	63,2	63,2	63,2
Bindemittel (1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 12)	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7
Pigmente (7, 8)	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4
Quotient Pigmente/Bindemittel	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Rotrost im Flansch (1)	r0	r0	r0	r0	r0	r0
Blank-Korrosion im Salzsprüh-Test bis Rotrost(2)	>500h	>500h	>500h	>500h	>500h	>500h
Unterwanderung im Aufbau mit 20µm EC (3)	<1,5mm	<1,5mm	<1,5mm	<1,5mm	<1,5mm	<1,5mm
reverse impact (2kg/1m) (4)	1	1	1	1	1	1
MEK-Test (5)	>10DH	>10DH	>10DH	>10DH	>10DH	>10DH

Tabelle

	Bsp.7	Bsp.8	Bsp.9	Bsp.10	Bsp.11	Bsp.12	Bsp.13	Bsp.14
1. Urethan/Acrylat-Copolymer Dispersion	11,0	9,8	7,4	0,0	0,0	10,4	0,0	0,0
2. Urethan/Polycarbonat Dispersion	0,0	0,0	0,0	9,8	0,0	0,0	10,4	0,0
3. Urethan/Polyester Dispersion	0,0	0,0	0,0	0,0	8,8	0,0	0,0	10,4
4. Acrylat-Copolymer-Emulsion	1,1	2,2	4,3	2,2	2,2	1,1	1,1	1,1
5. Hexamethoxymethylmelamin	0,1	0,3	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
6. Neutralisationsmittel	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
7. Korrosionsschutzpigment	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
8. Eisenphosphid	47,1	47,1	47,1	47,1	47,1	47,1	47,1	47,1
9. PUR- Verdicker	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
10. modifiziertes Dimethylpolysiloxan	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
11. Entschäumer Silikonfrei (30 % Festkörper)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
12. Haftvermittler	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	0,5
13. N-Methylpyrrolidon/Butylglykol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
14. vollentsalztes Wasser	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Festkörper (1 – 12)	63,2	63,0	63,0	63,0	63,0	62,5	62,6	62,6
Bindemittel (1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 12)	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7
Pigmente (7, 8)	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4
Quellent Pigmente/Bindemittel	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Rotrost im Flansch (1)	r0	r0	r0	r0	r0	r0	r1	r2
Blank-Korrosion im Salzsprüh-Test bis Rotrost(2)	>500h	>500h	>500h	>500h	>500h	>500h	>500h	>500h
Unterwanderung im Aufbau mit 20µm EC (3)	<1,5mm	<1,5mm	<1,5mm	<1,5mm	<1,5mm	<1,5mm	<1,5m	<1,5m
reverse impact (2kg/1m) (4)	1	1	1	1	1	1	m	m
MEK-Test (5)	>10DH	>10DH	>10DH	>10DH	>10DH	>10DH	>10DH	>10DH

Tabelle

	Bsp. 15	Bsp. 16	Bsp. 17	Bsp. 18	Bsp. 19	Bsp. 20
1. Urethan/Acrylat-Copolymer Dispersion	12,1	0,0	0,0	12,0	0,0	0,0
2. Urethan/Polycarbonat Dispersion	0,0	12,1	0,0	0,0	12,0	0,0
3. Urethan/Polyester Dispersion	0,0	0,0	12,1	0,0	0,0	12,0
4. Acrylat-Copolymer-Emulsion	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5. Hexamethoxymethylmelamin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6. Neutralisationsmittel	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
7. Korrosionsschutzpigment	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
8. Eisenphosphid	35,0	35,0	35,0	56,0	56,0	56,0
9. PUR- Verdicker	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
10. modifiziertes Dimethylpolysiloxan	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
11. Entschäumer Silikonfrei (30 % Festkörper)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
12. Haftvermittler	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
13. N-Methylpyrrolidon/Butylglykol	5,2	6,2	5,2	5,0	5,0	5,0
14. vollensalztes Wasser	42,0	42,0	42,0	21,2	21,2	21,2
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Festkörper (1 - 12)	51,0	50,9	50,9	71,9	71,9	71,9
Bindemittel (1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 12)	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6
Pigmente (7, 8)	38,3	38,3	38,3	59,3	59,3	59,3
Quotient Pigmente/Bindemittel	3,0	3,0	3,0	4,7	4,7	4,7
Rostrost im Flansch (1)	r0	r0	r0	r0	r0	r0
Blank-Korrosion im Salzsprüh-Test bis Rostrost(2)	>500h	>500h	>500h	>500h	>500h	>500h
Unterwanderung im Aufbau mit 20µm EC (3)	<1,5mm	<1,5mm	<1,5mm	<1,5mm	<1,5mm	<1,5mm
reverse Impact (2kg/1m) (4)	1	1	1	1	1	1
MEK-Test (5)	>10DH	>10DH	>10DH	>10DH	>10DH	>10DH

(1) nach 10 Zyklen Wechselklimatetest VDA 621-416, Prüfung entsprechend DBL 4062

(2) Salzsprühtest DIN 50021, Bewertung gemäß DIN 53 230

(3) nach 10 Zyklen Wechselklimatetest VDA 621-416, Bewertung gemäß DIN 53 167 „EC“ = „Electrocoat“ (kathodischer Tauchlack))

(4) Analog GFT-BQ V-Nr.: 24 Fa. Krupp Hoesch Stahl

(5) Wischtest mit Methylglyketheton (MEK) analog GFT-BQ V-Nr. 06, „DH“ = Doppelhöhe

Patentansprüche

1. Mittel zur Beschichtung von Metalloberflächen, das nach dem Aushärten eine elektrisch leitfähige und schweißbare Korrosionsschutzbeschichtung ergibt, das

- 10 bis 30 Gew.-% eines organischen Bindemittels, das bei einer Objekttemperatur (peak metal temperature "PMT") von 130 bis 159°C, vorzugsweise zwischen 135 und 150°C aushärtet,
- 30 bis 60 Gew.-% eines Pulvers einer elektrisch leitfähigen Substanz,
- 10 bis 40 Gew.-% Wasser sowie
- erwünschtenfalls insgesamt bis zu 50 Gew.-% weitere Wirk- und/oder Hilfsstoffe

enthält und wobei sich die Mengen zu 100 Gew.-% addieren.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Wirk- und/oder Hilfsstoffe d) ausgewählt sind aus organischen Lösungsmitteln, Neutralisationsmitteln, Korrosionsschutzpigmenten, Verdickern, Entschäumern, Haftvermittlern und Verlaufsmitteln.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirk- und/oder Hilfsstoff d) nicht mehr als 15 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% organisches Lösungsmittel enthält.
4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch leitfähige Substanz b) pulverförmiges Zink, Aluminium, Graphit, Ruß, Molybdänsulfid und/oder Eisenphosphid enthält.
5. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als elektrisch leitfähige Substanz b) pulverförmiges Eisenphosphid enthält, das eine mittlere Korngröße von nicht mehr als 10 µm aufweist.
6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Bindemittel a) ausgewählt ist aus Polyurethan/Acrylat-Copolymer-Dispersionen, Polyurethan/Polycarbonat-Dispersionen, Polyurethan/Polyester-Dispersionen und Acrylat-Copolymer-Dispersionen sowie Mischungen hiervon.
7. Verwendung des Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zum Beschichten von Metallbändern im Coil-Coating-Verfahren.
8. Verfahren zur Beschichtung von Metalloberflächen mit einer elektrisch leitfähigen organischen Korrosionsschutzschicht, wobei man die Metalloberflächen derart mit einem Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 beschichtet, daß man nach dem Aushärten eine Schichtdicke von 1 bis 10 µm erhält, und die beschichtete Metalloberfläche auf eine PMT im Bereich von 130 bis 159°C erhitzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen ausgewählt sind aus Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, aluminisiertem Stahl, Aluminium oder Magnesium.
10. Metallgegenstand mit einer Korrosionsschutzschicht, der nach dem Verfahren nach Anspruch 8 oder 9 erhältlich ist.